Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Berlin

Sulfat-, Nitratreduktion und Redoxpotential bei Eisenmangel in höheren Pflanzen.

Mit 10 Abbildungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde.

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin.

Von Hans Roß, Iserlohn.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 2. 38.
Tag der Promotion: 1. 7. 38.

1938

N 39

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Berlin.

Sulfat-, Nitratreduktion und Redoxpotential bei Eisenmangel in höheren Pflanzen.

Mit 10 Abbildungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde.

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin.

Von Hans Roß, Iserlohn.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 2. 38.
Tag der Promotion: 1. 7. 38.

1938

Referenten: Prof. Dr. Kurt Noack
Prof. Dr. Ludwig Diels.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erschienen in der Zeitschrift
„Bodenkunde und Pflanzenernährung“ 8, H. 1/2, 1938.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.

Druck von G. Reichardt, Groitzsch (Bez. Leipzig).

A. Einleitung.

Die Assimilation zweier von der Pflanze aufgenommenen Ionen, des Nitrat- und des Sulfat-Ions, ist mit Energie verbrauchenden Vorgängen verknüpft, da diese beiden Ionen zwecks Bildung der Amino- bzw. Sulfhydrylgruppe reduziert werden müssen. Es ist daher a priori anzunehmen, daß die inneren Stoffwechselvorgänge bei einer Ernährung mit Nitratstickstoff grundsätzlich andere sind als bei Ernährung mit Ammonstickstoff, da in diesem Falle lediglich das Sulfat-Ion reduziert werden muß.

Die unter diesem Gesichtspunkt ausgeführten Untersuchungen von Heiserich (1) ergaben eine starke Anhäufung von Sulfat bei Nitraternährung, die darauf zurückgeführt wurde, daß bei Vorhandensein einer Konkurrenz zwischen Nitrat- und Sulfatreduktion eine dadurch bedingte Behinderung der Sulfatreduktion durch Anhäufung von Sulfat kompensiert werden soll, um durch Schaffung eines physiologischen Ungleichgewichts die Sulfatreduktion zu erleichtern.

Aus verschiedenen Gründen ergab sich, daß diese Verhältnisse einer Nachprüfung zu unterziehen waren. Um einen extremen Fall zu erhalten, wurde hierbei außer Mais und Ricinus die Lupine mit ihrem außerordentlichen hohen Schwefelgehalt herangezogen.

Außerdem wurde die Funktion des Eisens mitberücksichtigt, da die Nitratreduktion gemäß den Befunden Warburgs (2) an der einzelligen Grünalge Chlorella mit Sicherheit eine Eisenkatalyse darstellt, obwohl Gaertner (3) bei der höheren Pflanze infolge der im Vergleich zu Chlorella weitaus verwickelteren Verhältnisse die Funktion des Eisens als Reduktionskatalysator nicht herauslösen konnte. Aus diesem Grunde wurde auch der allgemeine Redoxzustand des Gewebes in Abhängigkeit von der Eisenzufuhr untersucht.

B. Material.

Zea Mays (Badischer Zuckermais), Lupinus albus und Ricinus communis var. major wurden in eisenhaltigen und eisenfreien Nitrat- und Ammonnährlösungen herangezogen, die in den ersten Versuchen die in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung hatten. In der getrockneten, oberirdischen Substanz wurde Nitrat, Sulfat, Gesamtstickstoff und Gesamtschwefel bestimmt.

Die zunächst vorgesehene Anzucht in Hohenbockaer Quarzsand bewährte sich nicht, da die Lupine Wurzelknöllchen ausbildete, wodurch eine Kontrolle der Stickstoffaufnahme unmöglich wurde. Es gelang indessen, in Wasserkulturen die Knöllchenbildung zu verhindern, sofern die Wurzeln dauernd mit Wasser bedeckt gehalten wurden.

Als Kulturgefäße dienten Sillimanittöpfe von 4 l Inhalt, die mit einem Sieb aus demselben Material oder mit durchlöcherten und paraffinierten Pappdeckeln bedeckt waren. In jedem Topf wurden durchschnittlich sieben Maispflanzen gezogen oder fünf Rizinuspflanzen oder zehn Lupinen. Die Gefäße standen im Gewächshaus und wurden täglich zirka 30 Minuten durchlüftet.

Die auf Filtrierpapier vorgezogenen Mais- und Rizinuskeimlinge wurden sogleich auf die mit der Nährlösung gefüllten Gefäße versetzt, während die Lupinenkeimlinge zunächst in destilliertes Wasser gesetzt wurden, da das Ammoniumion das Wachstum der Lupine in den ersten Keimlingsstadien stark beeinträchtigte. Das Wasser wurde nach sechs Tagen gegen die Nährlösung ausgewechselt.

Um Alkalichlorose sowie Säureschäden zu vermeiden, wurden den Nitratnährlösungen, die dauernd mittels eines Trénel-Azidimeters unter pH-Kontrolle standen, in Abständen von durchschnittlich vier Tagen nach Bedarf 10—50 ccm n/10 Salzsäure und den Ammonnährlösungen die gleiche Menge n/10 Natronlauge zugegeben, um den pH-Wert der Nährlösungen zwischen 3,5 und 6,0 zu halten. Die Nährlösungen wurden während der Vegetationsperiode zweimal erneuert.

Im Verlaufe der Arbeit wurden indessen Nitrat- und Ammonnährlösungen ermittelt, die einer pH-Regulation durch Salzsäure und Natronlauge nicht bedurften.

Mais und Rizinus wurden nach 50 Tagen geerntet, die Lupinen nach 40 Tagen. Nach zweimaligem Waschen mit destilliertem Wasser wurden die Pflanzen mit der Schere zerschnitten, in einem elektrischen Trockenschrank bei 80° C getrocknet und hiernach in einer Porzellanmühle (System Retsch) fein gemahlen. Das Material wurde bis zur Analyse im Exsikkator aufbewahrt.

C. Analytische Methoden.

1. Sulfatbestimmung.

Es wurde die gebräuchliche Methode der Fällung mit Bariumchlorid im wäßrigen Auszug der Trockensubstanz angewandt. Vor der Fällung mußten Eiweiß und andere Kolloide entfernt werden. Tannin und Trichloressigsäure waren hierzu nicht brauchbar, da sie besonders in Extrakten des Lupinenmehls die Kolloide nicht vollständig ausfällten, so daß diese zum Teil in den Bariumsulfat-Niederschlag gingen. Nach Erprobung vieler Adsorbenzien erwies sich Holzkohle am geeignetsten. Im Gegensatz zu Tierkohle oxydiert Holzkohle, wie hier festgestellt wurde, Schwefelwasserstoff-Gruppen nicht zu Sulfat.

Die Methode gestaltete sich folgendermaßen: 0,5—3 g Trockensubstanz wurden mit 70 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden bei 60° C gehalten. Nach Filtrieren wurden zur Hydrolyse der Esterschwefelsäuren nach dem Vorgang Salkowskis (4) 7 ccm Salzsäure zugegeben sowie 10 g vorher mit verdünnter Salzsäure von Sulfaten gereinigte Holzkohle und 20 Minuten gekocht.

Etwa vorhandene Sulfite werden durch die Holzkohle zu Sulfat oxydiert und miterfaßt. Das Filtrat wurde auf 200 ccm aufgefüllt und das Sulfat nach der Folinschen (5) Methode gefällt. Am Schluß der Arbeit wurden wir von Herrn Prof. Dr. Mothes darauf aufmerksam gemacht, daß Nitrate während der Esterhydrolyse vorhandene Schwefelwasserstoffgruppen oxydieren können. Die Nachprüfung in Modellversuchen mit Kaliumnitrat und Cystin bestätigte dies, wenn mehr als 1 mol Kaliumnitrat auf 0,35 mol Cystin gegeben wurde. Diese Konzentrationsverhältnisse scheinen indessen in unseren Auszügen nicht vorzuliegen, wie folgende Versuche ergaben: Zu den normalen sulfathaltigen Auszügen des ammonernährten Maismateriales wurde die Menge Nitrat gegeben, die in den Auszügen des nitraternährten Materials vorkommt. Der Nitratzusatz zu den Ammonauszügen verursachte keine Sulfatvermehrung.

2. Der Gesamtschwefel.

Der Gesamtschwefel wurde nach der von Frear (6) abgewandelten Methode von Denis (7) bestimmt, wonach die Schwefelwasserstoffverbindungen mit einem Gemisch konzentrierter Lösungen von Natriumchlorid, Ammonitrat und Kupfernitrat zu Sulfat oxydiert werden. Im salzsauren Aschenauszug wurde sodann das gesamte Sulfat mit Bariumchlorid bestimmt. Die Brauchbarkeit der Methode litt anfangs sehr unter dem unvermeidlichen Spritzen bei Erhitzung des Gemisches auf offener Gasflamme. Es wurde später ein Sandbad zur gleichmäßigen Erhitzung benutzt, wobei die Tiegel mit einem aschefreien Filter zur Auffangung eventueller Spritzer bedeckt wurden. Das Filter ruhte auf drei Glasstäben, die 0,5 cm aus dem Tiegel herausragten und wurde nach Beendigung des Eindampfens im Muffelofen mitverascht.

Die in den Tabellen angegebenen Werte für reduzierten Schwefel sind durch Subtraktion des Sulfatschwefels vom Gesamtschwefel errechnet.

3. Die Nitratbestimmung.

Zur Anwendung kam die kolorimetrische Methode der Xylenolnitrierung nach Blom und Treschow (8) mit den Verbesserungen von Treschow und Gabrielsen (9) sowie von Alten, Wandrowsky und Hille (10).

4. Gesamtstickstoff.

Die Bestimmung wurde nach der Kjeldahl-Halbmikromethode mit einer doppelseitigen Quarzapparatur vorgenommen.

Auf eine Erfassung des Nitrats, das in unseren Maispflanzen bis 30% des Gesamtstickstoffes ausmachen konnte, wurde selbstverständlich großer Wert gelegt. Nach Keyssner und Tauböck (11) findet man bei der Gesamtstickstoffbestimmung, bei der eine Reduktion des Nitrats nicht vorgenommen wird, einen Wert, der zwischen dem des organischen und dem des anorganischen plus organischen Stickstoffes liegt. In einer Nachprüfung bei Mais konnten diese Angaben bestätigt werden (Tabelle 1).

Tabelle 1.

N-Verluste bei der Gesamt-N-Bestimmung ohne vorherige Nitratreduktion

Versuchs-Nr.	Gesamtstickstoff		Organischer Stickstoff
	mit Reduktion d. Nitrats	ohne Reduktion d. Nitrats	
1	3,49	3,07	2,95
2	2,66	2,38	2,30
3	5,18	3,93	3,79
4	4,90	3,82	3,51
	g in 100 g Trockensubstanz		

Ohne Reduktion der Nitrate bekommt man Werte, die etwas über denen für organischen Stickstoff liegen. Das Nitrat wird nach Keyssner und Tauböck einerseits zu Ammoniak reduziert, andererseits aber entstehen Stickstoffverluste durch Reaktion des aus Nitrat gebildeten Nitrits mit Aminogruppen unter Abspaltung von elementarem Stickstoff.

Das Nitrat wurde daher vor der Kjeldahl-Bestimmung reduziert, und zwar nach der Dewardaschen Methode mit den Abänderungen von Keyssner und Tauböck, nachdem Versuche mit Titantrichlorid unbefriedigend verlaufen waren. Die Angaben von Keyssner und Tauböck beziehen sich auf Makroanalysen und wurden entsprechend reduziert. 30—80 mg Trockensubstanz wurden im Kjeldahlkolben nacheinander mit 4 ccm Wasser, 0,4 ccm 30%iger Natronlauge und 0,5 g Dewardascher Legierung versetzt. Der Kolben wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrung sich ein kleines Glasröhrchen befand. Das Rohr besaß oberhalb des Stopfens eine kugelige Ausweitung zur Vermeidung von Spritzverlusten. In den unteren Teil des Röhrchens wurde etwas Glaswolle gestopft, die mit einigen Tropfen n/10 Schwefelsäure befeuchtet wurde. Der Kolben blieb über Nacht stehen. Hiernach wurde die Glaswatte in den Kolben gestoßen und der Inhalt mit 2 n-Schwefelsäure durch das Röhrchen sauer gemacht. Zuletzt wurden 3,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, und der Aufschluß konnte beginnen. Dieser Vorbehandlung wurde das ganze Nitratkulturen entstammende Material unterworfen. Eine Beschleunigung des Aufschlusses durch Katalysatoren war hierbei nicht nötig. Dem übrigen Material wurde eine Messerspitze eines Gemisches von zwei Teilen Kaliumsulfat und einem Teil Quecksilberazetat zugesetzt. Wasserstoffperoxyd wurde nicht verwandt.

Der Eiweißstickstoff wurde in der von Keyssner und Tauböck angegebenen Weise durch Fällung mit Trichloressigsäure bestimmt.

5. Die Messung des Redoxpotentials.

Das Redoxpotential wurde potentiometrisch im Preßsaft frisch geernteter Maisblätter bestimmt. Die Messungen wurden in der Biologischen Reichsanstalt mit der Wartenbergschen (12) Apparatur ausgeführt. Etwa 20 g Maisblätter wurden mit 8 ccm Wasser und 4 ccm Toluol im Mörser zerrieben. Das Gemisch hierauf mit der Hand durch ein weitmaschiges Gazetuch gepreßt und in die Meßgläser gegeben. Jedes Glas wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, der vier Bohrungen enthielt: Für die Stickstoffzuleitung, die Stickstoffableitung, das Kaliumchloridverbindungsrohr und die Platinelektrode.

Vor der Messung wurde 8 Minuten lang ein Strom von Bombenstickstoff durch die Lösung geleitet, um den bei der Herstellung des Preßsaftes in diesen eingedrungenen Sauerstoff soweit als möglich auszutreiben. Da die gewöhnlichen Kompensationsapparate durch Überkompensation, die bei Einstellung des Meßwertes unvermeidlich ist, die Halbelemente polarisieren, wurde die Messung mittels eines polarisationsfrei arbeitenden Röhrenvoltmeters vorgenommen. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode. Gemessen wurde tagsüber alle 1—3 Stunden[1]).

D. Die Ergebnisse bei Mais.

1. Die Wirkung des Eisenmangels auf die Schwefel- und Stickstoff-Fraktionen.

Die zunächst zu beschreibenden Versuche beziehen sich auf Kulturen in der mit Nährlösungsgruppe I bezeichneten Kulturflüssigkeiten, deren Zusammensetzung aus der Tabelle 2, S. 7, zu ersehen ist.

In Tabelle 3 sind die Analysenergebnisse von zwei Kulturreihen der Nitratnährlösung I dargestellt. Jede Kulturreihe ist unterteilt in sechs Einzelkulturen: mit 2,5 mval, 0,25 mval und kein Sulfat, jeweils mit und ohne Eisen. Dasselbe gilt für die in Tabelle 4 wiedergegebenen Ammonkulturen.

---

[1]) Für die freundschaftliche Hilfe bei der Ausführung der Messungen bin ich Herrn Dr. H. Friedrich zu Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Nährlösungsgruppe I. Werte in mval.

		$FeC_6H_5O_7$	KH_2PO_4	$CaCl_2$	$NaNO_3$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NH_4HCO_3	NaCl	HCl
Nitrat-nährlösung	voll SO_4	1,7	10	6	7	2,5	—	—	—	—
	$^1/_{10}$ SO_4	1,7	10	6	7	0,25	2,5	—	—	—
	ohne SO_4	1,7	10	6	7	—	2,5	—	—	—
Ammon-nährlösung	voll SO_4	1,7	10	6	—	2,5	—	7	7	20
	$^1/_{10}$ SO_4	1,7	10	6	—	0,25	2,5	7	7	20
	ohne SO_4	1,7	10	6	—	—	2,5	7	7	20

Tabelle 3.

S- und N-Fraktionen von Mais aus Nitratnährlösung I. Werte = mg in 100 g Trockensubstanz. „Reduzierter N" = Gesamt-N minus Nitrat-N.

$\frac{\text{Frischgewicht}}{\text{Trockengewicht}}$ = g Frischgewicht auf 1 g Trockengewicht.

	2,5 mval Sulfat				0,25 mval Sulfat				ohne Sulfat			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	56,3	61,3	276	231	81	58	211	197	0	0	0	0
Gesamt-S	208	219	490	427	227	200	433	399	57	70	102	110
Reduzierter S	152	158	214	196	146	142	222	202	57	70	102	110
Nitrat-N	498	529	1340	1390	668	541	1300	1260	984	867	1320	1200
Gesamt-N	3390	3090	4990	4820	3410	3120	4810	4450	4200	4510	4910	4450
Reduzierter N	2890	2560	3650	3430	2742	2580	3510	3190	3220	3640	3590	3250
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	22,4	21,3	5,43	6,55	19,5	15,9	5,20	6,35	8,34	6,17	5,33	4,90
Frischgew. / Trockengew.	9,46	8,30	14,6	12,9	10,8	8,90	13,2	12,5	10,4	11,7	13,8	13,8

Tabelle 4.

S- und N-Fraktionen von Zea Mays aus Ammonnährlösung I. mg in 100 g Trockensubstanz.

	2,5 mval Sulfat				0,25 mval Sulfat				ohne Sulfat			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	15	11	147	167	21	33	124	155	0	0	0	0
Gesamt-S	142	164	281	318	167	169	319	295	59	64	98	85
Reduzierter S	127	153	134	151	146	136	195	140	59	64	98	85
Gesamt-N	2110	2770	3920	4150	2860	2300	4110	4350	5970	5090	5670	5990
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	20,3	19,4	7,24	6,90	10,9	12,9	7,15	6,92	9,04	8,14	9,05	6,69
Frischgew. / Trockengew.	8,80	9,21	11,1	11,5	9,49	9,01	11,8	12,4	10,8	10,6	11,02	11,8

Die beiden Tabellen zeigen, daß der Eisenentzug bei nitrat- wie ammonernährten Pflanzen eine Erhöhung des Gesamtschwefels um rund 100% und des Gesamtstickstoffs um rund 50% hervorgerufen hat. An der Erhöhung sind überwiegend Sulfat und Nitrat

beteiligt, während der Gehalt an reduziertem Schwefel und Stickstoff nur gering zugenommen hat. Das Variieren der Sulfatgabe oder auch der ganzen Nährlösung (Tabellen 11 und 12) blieb auf diese Verhältnisse ohne Einfluß.

Die Trockensubstanzwerte weisen auf eine beträchtliche Wachstumshemmung in den Eisenmangelpflanzen hin, eine Erscheinung, der maßgebenden Einfluß auf die Veränderungen in den Schwefel- und Stickstoff-Fraktionen zuerkannt werden muß. Hierauf soll später Bezug genommen werden.

Der Wassergehalt der Eisenmangelpflanzen übersteigt den der normal grünen, wie in Übereinstimmung mit Gaertner (3) festgestellt wurde.

2. Die Wirkungen des Schwefelmangels auf den Stickstoffwechsel.

Die Schwefelmangelpflanzen enthielten im Gegensatz zu Heiserichs (1) Beobachtungen kein Sulfat. Die Unterschiede im Gesamtschwefelgehalt sind auf das verschieden starke Wachstum der grünen und chlorotischen Pflanzen zurückzuführen. Da die Pflanzen von außen keinen Schwefel erhielten, muß der Gesamtschwefel im direkten Verhältnis zum steigenden Trockengewicht fallen.

Gesamtstickstoff und Nitratstickstoff haben in Schwefelmangelpflanzen einen Konzentrationsanstieg erfahren, wie dies auch Nightingale und Mitarbeiter (13) für Tomaten und Eaton (14) für Sojabohnen feststellten. Bei Ammonernährung ist der Anstieg im Gesamtstickstoff größer als bei Nitraternährung.

Wie für die Eisenmangelpflanzen wurde auch für die Schwefelmangelpflanzen ein höherer Wassergehalt als normal (im Gegensatz zu den Befunden Nightingales an Tomaten) festgestellt.

3. Der Ersatz des Eisens durch Spurenelemente.

Tabelle 5.
S- und N-Fraktionen im Mais bei Zusatz von AZ-Lösung zur Nährlösungsgruppe I.

	Nitratnährlösung		Ammonnährlösung	
	mit Fe	ohne Fe	mit Fe	ohne Fe
Sulfat-S	52	291	96	380
Gesamt-S	205	437	260	563
Reduzierter S	153	146	164	183
Nitrat-N	347	1200	—	—
Gesamt-N	3320	5970	3000	5540
Reduzierter N	2970	4770	—	—
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	20,0	5,95	17,9	4,05
$\frac{\text{Frischgewicht}}{\text{Trockengewicht}}$	10,2	11,5	8,30	9,83

Um die Ersatzmöglichkeit des Eisens durch Spurenelemente für die in Frage stehenden physiologischen Prozesse zu prüfen, wurde den Nährlösungen in dieser Kulturreihe im Liter

1 ccm der alten Hoaglandschen AZ-Lösung zugegeben. Es wurde normales kupferdestilliertes Wasser verwandt. Die Ergebnisse (Tabelle 5) verneinen diese Möglichkeit für Mais und für die gegebenen geringen Konzentrationen: Auch hier ist die Sulfat- und Nitratkonzentration bei Eisenmangel bedeutend erhöht. Das äußere Bild der AZ-Kulturen zeigte keine Unterschiede gegenüber denen ohne AZ-Lösung. Die Chlorose trat zur gleichen Zeit und in derselben Stärke auf. Ein besseres Wachstum war, wie aus den Trockengewichten ersichtlich, in der relativ kurzen Wachstumszeit (40 Tage) nicht festzustellen.

4. Die Sulfataufnahme bei Nitratkultur gegenüber Ammonkultur.

Heiserich (1) beobachtete, wie eingangs erwähnt, in nitraternährten Pflanzen ein Ansteigen im Sulfatgehalt gegenüber ammonernährten.

Die von Heiserich in Sandkulturen angestellten Versuche wurden am Mais mit der hier angewandten Wasserkulturmethode und der Heiserichschen Nährlösung (Nährlösungsgruppe II), deren Konzentration allerdings bedeutend verringert werden mußte, wiederholt (Tabelle 6). Auch in dieser Nährlösung erwies sich eine p_H-Regulation mittels Salzsäure und Natronlauge als notwendig.

Tabelle 6.
Zusammensetzung der Nährlösungsgruppe II.

	$FeC_6H_5O_7$	K_2SO_4	$Mg(H_2PO_4)_2$	KCl	$Ca(NO_3)_2$	NH_4Cl	$CaCl_2$
Nitrat 2,5 mval SO_4	1,7	2,5	14	2	7	—	—
4,5 mval SO_4	1,7	4,5	14	2	7	—	—
Ammon 2,5 mval SO_4	1,7	2,5	14	2	—	3	5
4,5 mval SO_4	1,7	4,5	14	2	—	3	5

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Versuche mit der Nährlösungsgruppe II. Die von Heiserich in Nitratpflanzen beobachtete Erhöhung des Sulfat- und Gesamtschwefels wurde in der Reihe mit 2,5 mval Sulfat ebenfalls erhalten. In der 4,5 mval Sulfatreihe trat dagegen eine Umkehr ein. Während der Sulfatgehalt der Nitratpflanzen von der Steigerung der Sulfatgabe unberührt blieb, stieg der Sulfatgehalt der Ammonpflanzen um ungefähr das Fünffache, so daß dieser nunmehr den der Nitratpflanzen übertraf.

Es bestand die Möglichkeit, daß die Verhältnisse an eine bestimmte Nährlösung gebunden waren. Es wurden daher auch Versuche mit der Nährlösung I angestellt, deren Sulfatkonzentration ebenfalls von 2,5 auf 4,5 mval erhöht wurde. Die Steigerung der Sulfatgabe äußerte sich auch hier in der eben beschriebenen Umkehr, wie Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 7.

S- und N-Fraktionen von Zea Mays aus der Nährlösungsgruppe II.

	4,5 mval Sulfat				2,5 mval Sulfat			
	Nitrat-nährlösung		Ammon-nährlösung		Nitrat-nährlösung		Ammon-nährlösung	
Sulfat-S	89	107	160	148	78	103	32	20
Gesamt-S	277	278	367	346	244	281	179	180
Reduzierter S	188	171	207	198	166	178	147	160
Nitrat-N	1070	1090	—	—	1130	955	—	—
Gesamt-N	3720	3380	3570	3170	3510	3800	3280	3020
Reduzierter N	2650	2290	—	—	2380	2850	—	—
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	8,54	10,1	10,2	10,8	9,02	12,6	10,5	9,5
Frischgewicht / Trockengewicht	10,6	9,59	7,70	10,6	10,7	9,85	9,34	8,90

Tabelle 8.

S- und N-Fraktionen von Zea Mays aus der Nährlösungsgruppe I mit 4,5 mval Sulfat.

	Nitratnährlösung	Ammonnährlösung
Sulfat-S	116	340
Gesamt-S	291	523
Reduzierter S	175	183
Gesamt-N	4730	4680
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	18,2	15,7

Das Verständnis der geschilderten Beobachtungen gründet sich auf der Untersuchung der Vergleichbarkeit der benutzten Nitrat- und Ammonnährlösungen.

Wie eingangs erwähnt, waren die Nitrat- und Ammonnährlösungen der Reihe I und auch der Reihe II nicht absolut gleich in ihrer Zusammensetzung, sondern unterschieden sich außer in der Verschiedenheit des Stickstoffs auch im Chlorgehalt, eine Tatsache, die zunächst als unabänderlich hingenommen werden mußte und durch die oben beschriebene allmähliche Zugabe von Salzsäure zur Nitratnährlösung zu eliminieren versucht wurde. Auf Grund eines persönlichen Hinweises des Herrn Dr. Gottwick vom Deutschen Kalisyndikat auf die Bedeutung des Chlorions für die Sulfataufnahme wurde nach einer Nährlösung gesucht, die in Nitrat- wie in Ammonform gleichen Chlorgehalt besaß und einer p_H-Regulierung durch Salzsäure nicht bedurfte. Nach mühevollem Herumprobieren gelang es, durch Verwendung von sauren Magnesium- und Kalziumphosphaten Nitrat- und Ammonnährlösungen mit gleichem (Nährlösung III) und ohne jeden Chlorgehalt (Nährlösung IV) herzustellen, die den Anforderungen entsprachen (Tabellen 9 und 10).

Die Nitratform der Nährlösung III hatte zu Anfang einen p_H-Wert von 4,0, die Ammonform von 5,99. Aus den bekannten Gründen stieg der p_H-Wert der Nitratlösung, bis er nach ungefähr 20 Tagen den Wert 6,8 erreicht hatte, worauf die Nährlösung

Tabelle 9.
Zusammensetzung der Nährlösungsgruppe III.

	$FeC_6H_5O_7$	$Ca(H_2PO_4)_2$	K_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$	NH_4Cl	$CaCO_3$	NaCl	KCl	$Mg(H_2PO_4)_2$
Nitrat . . .	1,7	3	2,5	5	—	—	6	6	1
Ammon . .	1,7	3	2,5	—	5	5	1	6	1

Tabelle 10.
Zusammensetzung der Nährlösungsgruppe IV.

	$FeC_6H_5O_7$	$Ca(H_2PO_4)_2$	K_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$	NH_4HCO_3	$CaCO_3$	$Mg(H_2PO_4)_2$	CO_2
Nitrat . . .	1,7	6	2,5	7	—	—	3	—
Ammon . .	1,7	6	2,5	—	7	7	3	bis zur Sättigung

zur Vermeidung von Alkalichlorose erneuert wurde. Die entsprechenden Ammonnährlösungen, deren p_H-Wert in den ersten Tagen ebenfalls noch anstieg, ohne indessen eine Chlorose zu veranlassen, wurden nach dieser Zeit gleichfalls erneuert. Eine nochmalige Erneuerung der Nährlösungen erwies sich als überflüssig, da sich der p_H-Wert in der zweiten Wachstumshälfte nicht so stark änderte. Bei der Ernte besaßen die Nitratnährlösungen einen p_H-Wert von ungefähr 6,8 und die Ammonnährlösungen einen solchen von 3,6.

Bei der völlig chlorfreien Nährlösung IV mußte zur Aufrechterhaltung einer genügenden Azidität in den Ammonkulturen statt mit Luft mit Kohlendioxyd durchgast werden. Auf die hier betrachteten Verhältnisse hat anscheinend die Durchleitung von Kohlendioxyd keinen bestimmenden Einfluß, wie ein Vergleich der Werte der Tabellen 11 und 12 beweist.

Tabelle 11.
S- und N-Fraktionen von Mais aus der Nährlösungsgruppe III mit gleichem Chlorgehalt.

	Mit Eisen				Ohne Eisen			
	Nitratnährlösung		Ammonnährlösung		Nitratnährlösung		Ammonnährlösung	
Sulfat-S	49	46	78	85	238	244	249	251
Gesamt-S	198	201	223	240	417	383	410	421
Reduzierter S . .	149	155	145	155	179	139	151	170
Nitrat-N	654	857	—	—	1390	1250	—	—
Gesamt-N	2870	2760	3790	3440	5180	5080	4760	5080
Reduzierter N . .	2220	1900	—	—	3790	3830	—	—
g Trockengewicht von 10 Pflanzen .	19,0	18,7	20,2	21,4	7,60	8,55	6,65	6,00

Tabelle 12.
S- und N-Fraktionen von Mais aus der chlorfreien Nährlösungsgruppe IV.

	Mit Eisen				Ohne Eisen			
	Nitrat-nährlösung		Ammon-nährlösung		Nitrat-nährlösung		Ammon-nährlösung	
Sulfat-S	138	141	227	210	209	244	353	335
Gesamt-S	290	329	380	390	394	409	514	507
Reduzierter S . .	152	188	153	180	185	165	161	172
Nitrat-N	1000	982	—	—	1310	1200	—	—
Gesamt-N	3890	3760	3910	3900	4370	4180	5500	5020
Reduzierter N . .	2890	2780	—	—	3060	2980	—	—
g Trockengewicht von 10 Pflanzen.	20,2	21,7	19,8	22,4	8,80	7,52	6,56	5,92

Auch in der Nährlösung III konnte eine absolute Gleichheit in der Ammon- und Nitratform nicht erreicht werden. Die Nitratnährlösung besitzt einen Überschuß von 5 mval Natrium.

Die Kulturen mit gleichem und ohne Chlorgehalt wurden mit und ohne Eisen angesetzt, um die Grundlage der mit der Nährlösung I gemachten Beobachtungen über die Verschiebungen in den Stickstoff- und Schwefelfraktionen bei Eisenentzug zu verbreitern.

Die Analysen dieser Nitrat- und Ammonpflanzen zeigen nun, daß die Sulfatkonzentration in den Ammonpflanzen größer ist als in den Nitratpflanzen. Die Ursache des ungleichen Sulfatgehaltes sehen wir darin, daß das Nitrat die Sulfataufnahme gehemmt hat. Die von Heiserich und hier in der 2,5 mval Sulfat-Reihe der Nährlösungen I und II gemachte gegenteilige Beobachtung einer höheren Sulfatkonzentration in Nitratpflanzen erklärt sich aus der Ungleichheit der Nitrat- und Ammonnährlösungen bezüglich des Chlorgehaltes. Denn, wie das Nitrat, kann auch das Chlorion die Sulfataufnahme hemmen. In den erwähnten Fällen hatte der in den Ammonnährlösungen überwiegende Chlorgehalt die Aufnahme des Sulfats so stark gehemmt, daß hier weniger als aus den Nitratnährlösungen aufgenommen wurde. Interessant ist es, daß diese Hemmung durch Erhöhung der Sulfatkonzentration von 2,5 auf 4,5 mval aufgehoben werden konnte, worauf später noch zurückzukommen ist.

Die aufnahmehemmende Wirkung der Chlorionen wird bei einem Vergleich des normal grünen Materials aus der chlorhaltigen Nährlösung III mit dem der chlorfreien Nährlösung IV besonders deutlich. In der chlorhaltigen Nährlösung III ist nicht nur die Sulfataufnahme zurückgedrängt, sondern ebenso die Nitrat- und vielleicht auch die Ammonaufnahme. Der Effekt tritt bereits bei der geringen Chlorgabe von 6 mval auf.

5. Die Stickstoffaufnahme in Nitrat- und Ammonkulturen.

Bezüglich der Stickstoffaufnahme weisen diese Versuche mit den so gut als möglich ausbalanzierten Nährlösungen aus, daß

der Mais aus Ammonnährlösungen mehr Stickstoff aufnimmt als aus Nitratnährlösungen. Es könnte vermutet werden, und die vorliegende Arbeit ging z. T. von dieser Annahme aus, die geringere Stickstoffaufnahme aus Nitratnährlösungen sei die Folge des im Gegensatz zu Ammonernährung notwendigen und energieverbrauchenden Reduktionsprozesses des Nitrations. Doch soll vorläufig der allgemeinen Meinung beigepflichtet werden, die das Überwiegen des Stickstoffgehaltes in Ammonkulturen auf die größere Einwanderungsgeschwindigkeit des Ammons zurückführt.

Im übrigen braucht die Mehraufnahme an Stickstoff aus Ammonnährlösungen nicht auch zu einer erhöhten Proteinsynthese zu führen. Zwar konnte Gaertner (3) eine solche konstatieren, Sideris und Mitarbeiter (15) an Pandanuswurzeln indessen nicht. Es wird hier der Ammoniumfaktor vom Kohlenhydratfaktor überlagert. Das Ammonium wird in der Pflanze unter Bildung von Amiden und Aminosäuren an Zucker gebunden, so daß bei ungünstiger Kohlenstoffbilanz, wie u. a. auch Sideris diskutiert, die zur Eiweißbildung nötigen Kohlenhydrate leicht erschöpft werden.

Die Pflanzen wuchsen in Nitrat- wie Ammonkulturen gleich gut. Der Chlorentzug hatte keine schädlichen Auswirkungen.

E. Die Ergebnisse bei Ricinus communis.

Als weiteres Objekt für die Untersuchung der Wirkungen des Eisenmangels wurde Ricinus communis gewählt, weil diese Pflanze ein sehr günstiges Objekt für Wasserkulturversuche darstellt, sofern AZ-Lösung zugesetzt wird. Andernfalls wachsen die Ammonkulturen nur schlecht. Einem Liter Nährlösung wurde 1 ccm AZ-Lösung zugesetzt.

Rizinus enthält bedeutend mehr Sulfat als der Mais. Der Sulfatgehalt übersteigt hier durchweg den Gehalt an reduziertem Schwefel. Gesamtstickstoff- und Nitratgehalt gleichen den für Mais erhaltenen Werten.

Tabelle 13.

Die Wirkung des Eisenentzugs auf den Schwefel- und Stickstoffwechsel von Ricinus communis in Nährlösungsgruppe I.

	Nitratnährlösung				Ammonnährlösung			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	450	481	765	790	499	502	600	633
Gesamt-S	763	719	1100	1160	841	880	1000	988
Reduzierter S . .	313	238	332	368	342	378	400	355
Nitrat-N	361	362	645	730	—	—	—	—
Gesamt-N	4500	4460	5690	5800	4530	4580	5830	6210
Reduzierter N . .	4140	4100	5050	5070	—	—	—	—
g Trockengewicht von 5 Pflanzen .	4,20	4,65	2,56	2,15	3,70	3,25	1,13	2,22

Tabelle 13 zeigt, daß die Ergebnisse am Mais bei Rizinus sich insofern wiederholen, als bei Eisenmangel wiederum alle Schwefel-

und Stickstofffraktionen gestiegen sind. Indessen sind die Differenzen nicht so groß wie bei Mais. Der Sulfatgehalt z. B. stieg in chlorotischem*), nitratgezogenem Mais je nach Art der Nährlösung um das 1,3—5fache, bei Rizinus nur um das 1,2—1,5fache.

Die gegenüber dem Mais bei Rizinus festzustellenden geringeren Unterschiede in normalen und chlorotischen Pflanzen finden sich wieder in der Trockensubstanzbildung. Das Trockengewicht ist bei Chlorose bei weitem nicht in dem Maße gesunken, wie es bei dem Mais der Fall war. Dieses Faktum hat ursächlichen Zusammenhang mit den geringeren Differenzen im Mineralstoffwechsel.

F. Die Ergebnisse an Lupinus albus.

Lupinus albus stellt in ihrem Schwefel- und Stickstoffgehalt einen Zea Mays entgegengesetzten Typus dar. Vom Schwefelgehalt, der in den vorliegenden Versuchen den des Mais um 150% überstieg, liegt, wie bei Rizinus, über die Hälfte als Sulfat vor. Umgekehrt beträgt der Nitratstickstoff der Lupine nur 1—2% des Gesamtstickstoffs gegenüber 15% bei Mais.

1. Die Wirkung des Eisenmangels auf den Schwefelstoffwechsel (Tabellen 14 und 15).

Zur Analyse kamen die oberirdischen Teile mit Ausnahme der Kotyledonen, die oft bereits verwelkt und abgefallen waren.

Die Trockengewichtswerte weisen aus, daß zwischen dem Wachstum der chlorotischen und grünen Lupinen nur ein geringer Unterschied bestand. Sicher nicht ohne Zusammenhang hiermit ist die weitere Feststellung, daß die bei Mais und Rizinus beobachteten erheblichen Unterschiede in den Schwefelfraktionen hier nicht wiederzufinden sind. Während z. B. die Differenz im Sulfatschwefel grüner und chlorotischer Pflanzen bei Mais 200 bis 300% beträgt und bei Rizinus 50%, ist sie bei der Lupine nur 12%.

Tabelle 14.

S- und N-Fraktionen von Lupinus albus aus der Nitratnährlösung I.

	Mit Sulfat				Ohne Sulfat			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	331	353	400	373	87	98	124	128
Gesamt-S	493	411	533	507	239	243	249	259
Reduzierter S . .	162	158	133	134	152	145	125	131
Nitrat-N	43	49	68	70	39	45	71	96
Gesamt-N	5520	5680	5740	5790	5520	5480	5500	5650
g Trockengewicht von 10 Pflanzen.	3,15	3,04	2,95	3,00	2,89	2,81	2,23	2,39

Wie aus einem Vergleich der Werte für reduzierten Schwefel in plus-Sulfat- und minus-Sulfatpflanzen hervorgeht, ist der Gehalt des aus dem Samen stammenden Schwefels so groß, daß

*) Unter chlorotisch wird hier und weiterhin eisenfrei kultiviert verstanden.

Tabelle 15.

S- und N-Fraktionen von Lupinus albus aus der Ammonnährlösung I.

	Mit Sulfat				Ohne Sulfat			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	364	377	416	393	119	110	133	134
Gesamt-S	527	537	566	544	239	244	251	248
Reduzierter S	163	160	150	151	140	134	118	114
Gesamt-N	5720	5560	6060	6390	6210	6290	6370	6000
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	3,23	3,16	2,98	3,04	2,92	2,86	2,36	2,40

der Bedarf der Pflanzen durch diesen beinahe vollkommen gedeckt wurde. Beim Mais dagegen hatte der Gehalt an reduziertem Schwefel der plus-Sulfatpflanzen den der minus-Sulfatpflanzen um mehr als 100% überwogen.

Die geringen Differenzen im reduzierten Schwefel konnten deshalb möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß das aufgenommene Sulfat gar nicht in die Reduktionsreaktion eingegangen ist und daher in grünen und chlorotischen Pflanzen auch keine Unterschiede aufweisen kann. Um den aus dem Samen stammenden Schwefel möglichst zu verringern und so die Pflanzen zu einer stärkeren Schwefelassimilation zu zwingen, wurden deshalb in einer weiteren Versuchsreihe (Tabellen 16 und 17) die Kotyledonen nach Entwicklung des dritten Blattes amputiert.

Tabelle 16.

S- und N-Fraktionen von Lupinus albus aus der Nitratnährlösung I, mit amputierten Kotyledonen.

	Mit Sulfat				Ohne Sulfat			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	350	332	387	353	33	20	63	55
Gesamt-N	497	467	523	492	133	147	187	169
Reduzierter S	147	132	137	139	119	127	124	114
Nitrat-N	19	13	43	35	14	10	37	34
Gesamt-N	3150	3210	3380	3220	3310	3170	3250	3290
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	3,08	3,39	2,86	2,55	2,99	3,12	2,15	2,03
Frischgewicht / Trockengewicht	10,8	9,39	13,0	12,5	10,7	9,85	11,8	12,7

Tabelle 17.

S- und N-Fraktionen von Lupinus albus aus der Ammonnährlösung I, mit amputierten Kotyledonen.

	Mit Sulfat				Ohne Sulfat			
	mit Fe		ohne Fe		mit Fe		ohne Fe	
Sulfat-S	376	370	393	400	16	23	50	45
Gesamt-S	540	523	529	543	143	128	169	168
Reduzierter S	164	153	136	143	127	105	119	123
Gesamt-N	3590	3800	4770	4370	3740	4160	4400	4690
g Trockengewicht von 10 Pflanzen	3,08	3,38	2,89	2,74	3,01	2,76	2,15	2,30
Frischgewicht / Trockengewicht	9,60	9,91	12,7	12,6	9,70	9,89	12,5	12,7

Die Maßnahme hatte indessen nicht den gewünschten Erfolg. Es gelang nicht, die Lupinen zu einer wesentlich stärkeren Schwefelassimilation zu veranlassen. Die Unterschiede im Sulfatgehalt grüner und chlorotischer Pflanzen blieben gleich gering.

Eine gesonderte Betrachtung hinsichtlich der Wirkung des Eisenentzuges auf den Schwefelstoffwechsel verlangen die Schwefelmangelpflanzen. Diese enthielten im Gegensatz zum Schwefelmangel-Mais Sulfat, und zwar besaßen die chlorotischen Pflanzen mehr Sulfat als die grünen. Da der Lupinensamen kein Sulfat enthält, sondern nur reduzierten Schwefel, muß das Sulfat im Verlaufe der Keimung durch Oxydation des Samenschwefels entstanden sein. Dies wurde bereits von E. Schulze nachgewiesen und konnte auch hier festgestellt werden. Die Oxydation verläuft in keimenden Samen mit der Proteolyse nahezu parallel. Die Ursache des verschiedenen Sulfatgehaltes kann darin erblickt werden, daß die Proteolyse und damit verbunden die Sulfatbildung in grünen und chlorotischen Pflanzen verschieden weit gegangen ist.

Der Sulfatgehalt in sulfatfreien Pflanzen ist demnach eine Funktion der Proteolyse. Diese ist ihrerseits abhängig vom Kohlenhydratgehalt der Pflanzen, der wiederum durch den Chlorophyll- und damit Eisengehalt dirigiert wird. So beruht der Unterschied im Sulfatgehalt grüner und chlorotischer Schwefelmangelpflanzen auf einer indirekten Wirkung des Eisens über den Kohlenhydrat- und Eiweißstoffwechsel.

2. Die Wirkung des Eisenmangels auf den Stickstoffumsatz der Lupine.

Der Gesamtstickstoff erfuhr in chlorotischen Nitrat- und Ammonpflanzen nur einen geringen Anstieg. Der Nitratgehalt ist bei Chlorose ebenfalls gestiegen.

Die Amputation der Kotyledonen hat den Gesamstickstoffgehalt bedeutend gesenkt und interessanterweise gleichfalls den Nitratgehalt. Es wird anscheinend ein konstantes Verhältnis Nitrat : reduziertem Stickstoff aufrecht erhalten. Trotzdem ist ein Wachstumsunterschied der mit und ohne Kotyledonen gewachsenen Lupinen nicht zu bemerken.

Der Wassergehalt nahm auch bei der Lupine entsprechend der bei Mais gemachten Beobachtung bei Chlorose zu.

3. Proteolyse und Sulfatbildung in der Lupine (Tabelle 18).

Das Verhalten des Eiweißschwefels bei Proteolyse war Gegenstand eines Versuchs, in dem im Freiland gewachsene Lupinen durch Verdunkelung künstlich zur Proteolyse gezwungen wurden. Man bemerkt einen deutlichen Abfall an Eiweißstickstoff und an reduziertem Schwefel, sowie eine entsprechende Zunahme des löslichen Stickstoffs und des Sulfats. Die Zunahme auch des Gesamtschwefels und Gesamtstickstoffs zeigt an, daß gleichzeitig durch die Atmung ein Substanzverlust eingetreten ist.

Tabelle 18.

S- und N-Fraktionen in abgedunkelten Lupinen, 50 Tage im Freiland gewachsen.

	vor der Verdunkelung	nach 8tägiger Verdunkelung
Sulfat-S	223	390
Gesamt-S	330	443
Reduzierter S. . . .	107	53
Nitrat-N.	0	0
Gesamt-N	2070	2450
Löslicher N	473	1670
Eiweiß-N	1600	780

G. Das Redoxpotential der Gewebesäfte bei Eisenmangel.

1. Die Ergebnisse der Redoxpotentialmessungen.

Die Methodik der potentiometrischen Redoxpotentialmessung schließt sich an die Arbeiten Wartenbergs und Mitarbeiter (12) an, die bisher die einzigen Bearbeitungen derartiger Messungen in Pflanzenpreßsäften darstellen.

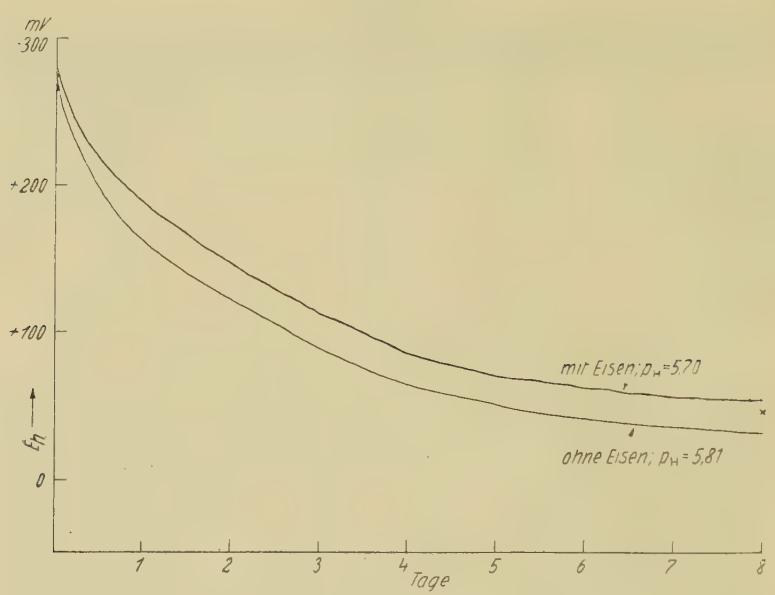
Vorversuche zeigten, daß nicht wie bei Kartoffelbrei und Preßsaft von Tabakblättern [Kausche] (16) an der Luft gemessen werden kann, sondern ein möglichst weitgehender Sauerstoffabschluß notwendig ist. Beim Ansatz des Elementes wurde daher der Luftsauerstoff mit Stickstoff ausgetrieben und das Element mit einem Gummistopfen verschlossen, wie oben beschrieben.

Eine weitere Abweichung von der Wartenbergschen Methodik erwies sich durchaus als notwendig, da eine auch nur relative Konstanz des Potentials nicht vor mehreren Tagen erreichbar war und innerhalb dieser Zeit eine lebhafte Gärung einsetzte, weshalb Toluol zugesetzt werden mußte. Die Frage, ob das Tuluol auf das Potential einen Einfluß ausübt, konnte nicht restlos geklärt werden. Hierzu wären sterile Messungen ohne Toluolzusatz notwendig gewesen, eine Aufgabe, die den Rahmen der Arbeit überschritten hätte. Überdies berechtigen die hier gemachten Erfahrungen anzunehmen, daß die Einwirkung des Toluols nur sehr gering sein kann und die an vorliegendem Material gemessenen Potentialunterschiede durch Toluol nicht beeinflußt werden.

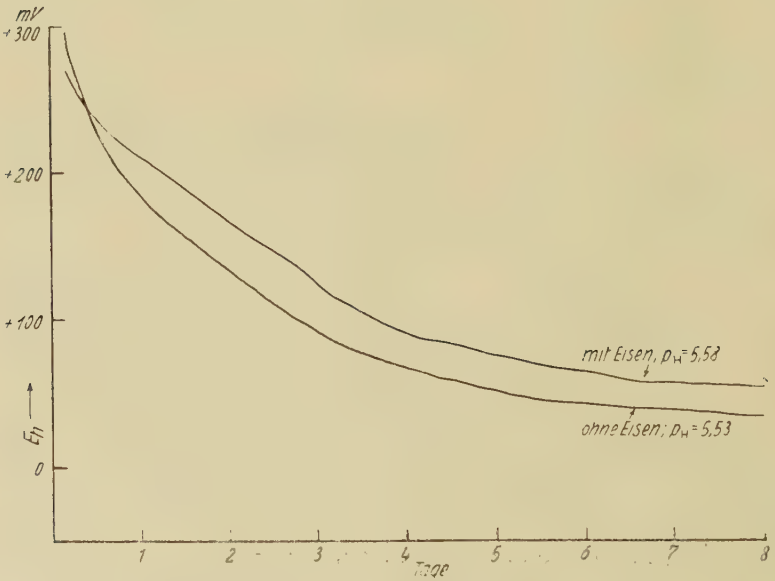
Sofortige Messungen nach Anschluß des Elementes zeigen ein hohes Potential, welches eine zunächst schnelle Drift erleidet, um sich dann langsam einem konstanten Wert zu nähern (Abb. 1—10). Diese Drift wird ebenso im Kartoffelbrei und Tabakpreßsaft beobachtet und — nach unveröffentlichter Mitteilung Wartenbergs — auch in anderen Pflanzenpreßsäften.

Das hohe Potential beruht darauf, daß die Redoxsysteme durch den bei der Herstellung des Breis eingedrungenen Luftsauerstoff oxydiert werden. Wie Wartenberg (11) und Wartenberg und Hey (18) nachwiesen, läuft zugleich ein fermentativer Prozeß ab, der den Luftsauerstoff in irreversiblen Oxydationsprodukten festlegt. Hierbei wird das ursprüngliche Verhältnis der Redoxphasen zueinander und damit das ursprüngliche Redoxpotential wieder hergestellt. Die Lage des konstanten Redoxpotentials ist völlig unabhängig von der Drift und der im Brei vorhanden gewesenen Sauerstoffmenge.

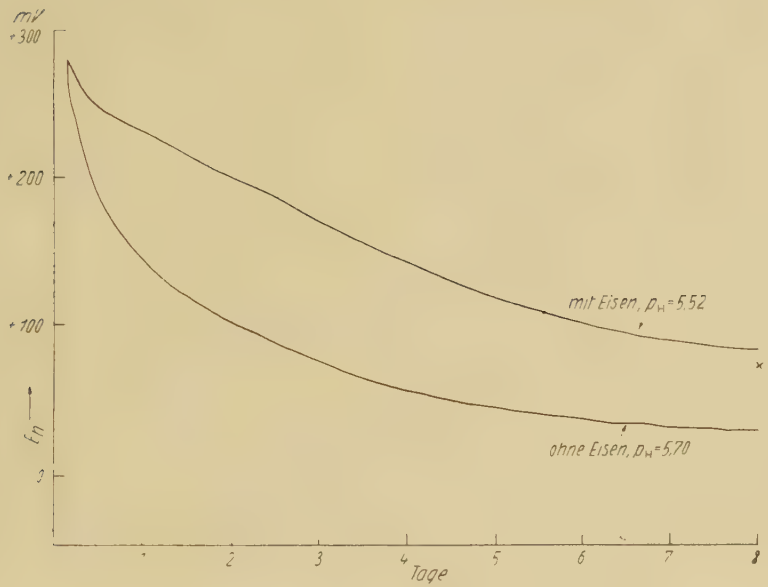
Der Fermentmechanismus, welcher in Kartoffel- und Tabakblättern von einem Polyphenoloxydasesystem dargestellt wird und zur Melaninbildung führt, hat ein Sauerstoffmaximum, oberhalb dessen eine Inaktivierung der Fermente eintritt und das Potential



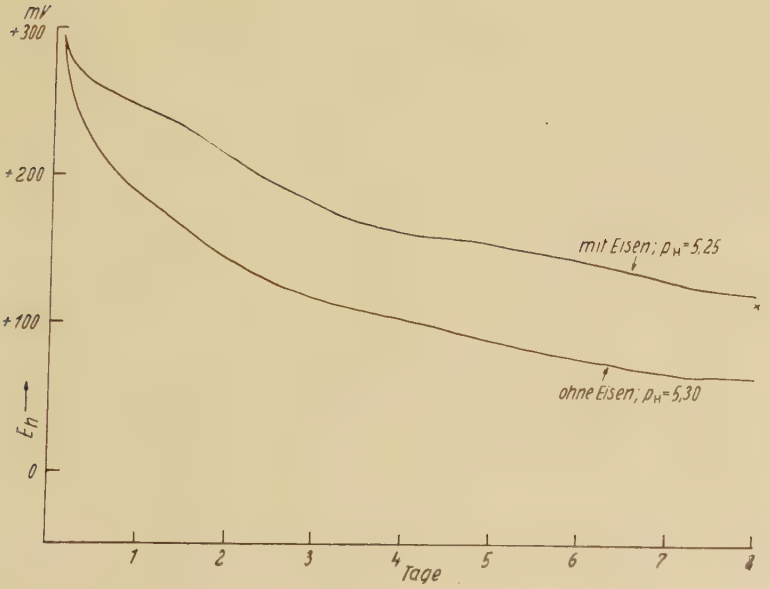
NO_3-Nährlösung IV mit 2,5 mval SO_4.
Abb. 1.



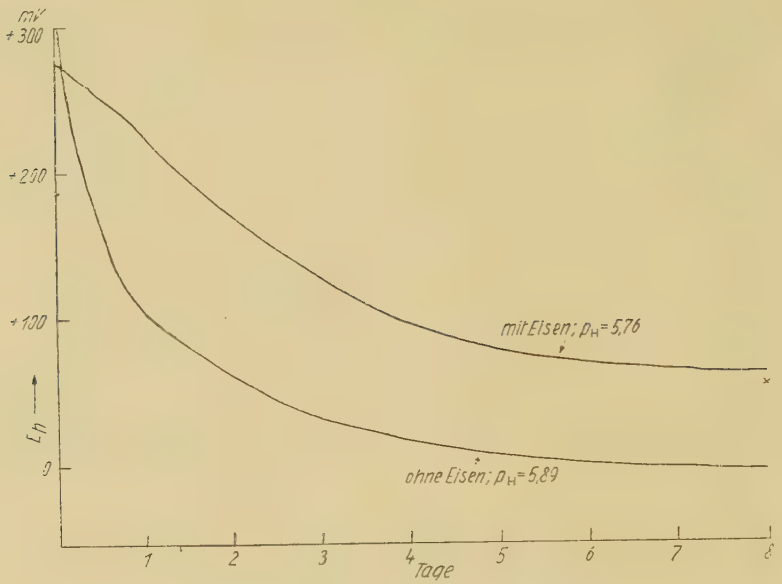
NO_3-Nährlösung IV mit 2,5 mval SO_4.
Abb. 2.



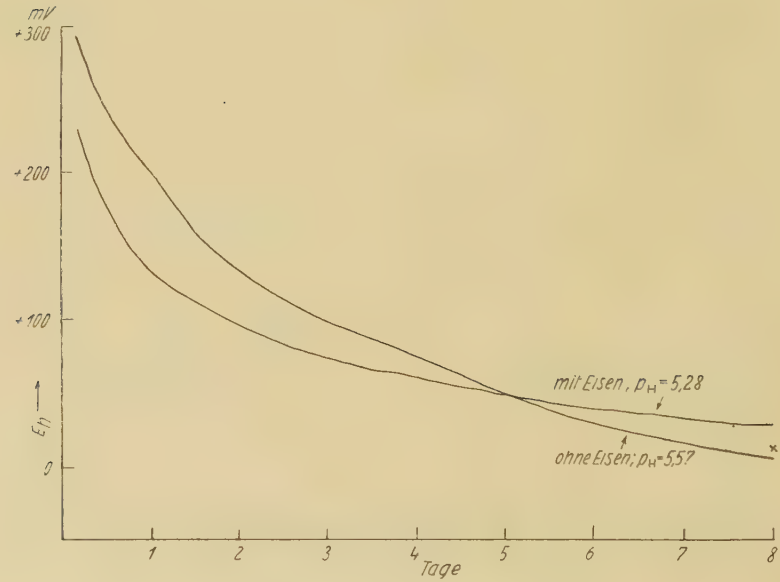
NH_4-Nährlösung I mit 2,5 mval SO_4.
Abb. 3.



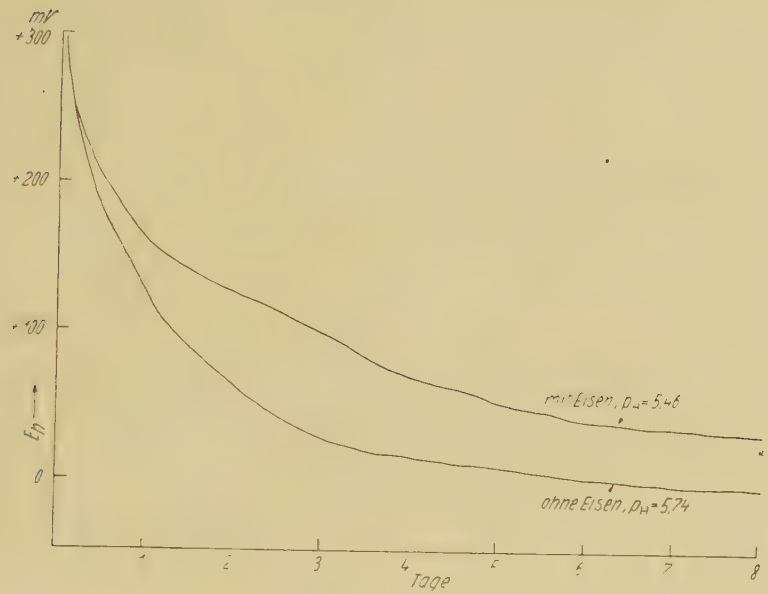
NO_3-Nährlösung IV mit 0,25 mval SO_4.
Abb. 4.



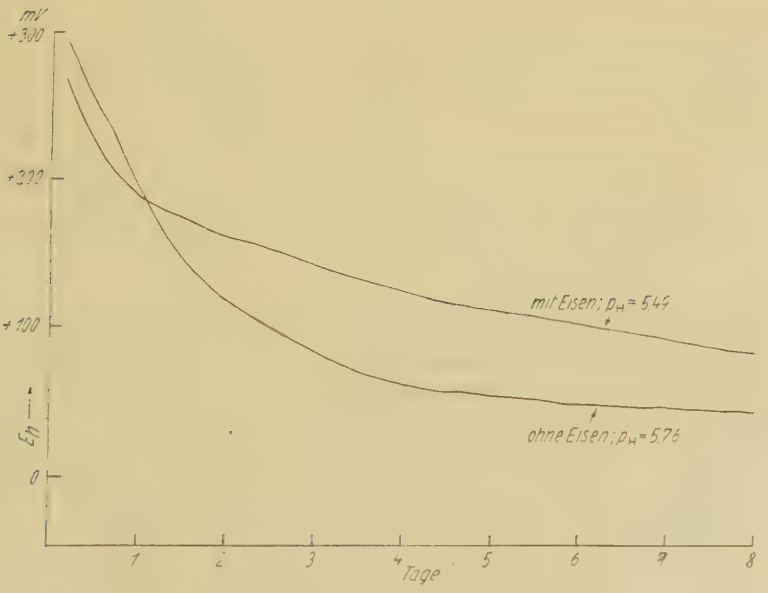
NH_4-Nährlösung IV mit 2,5 mval SO_4.
Abb. 5.



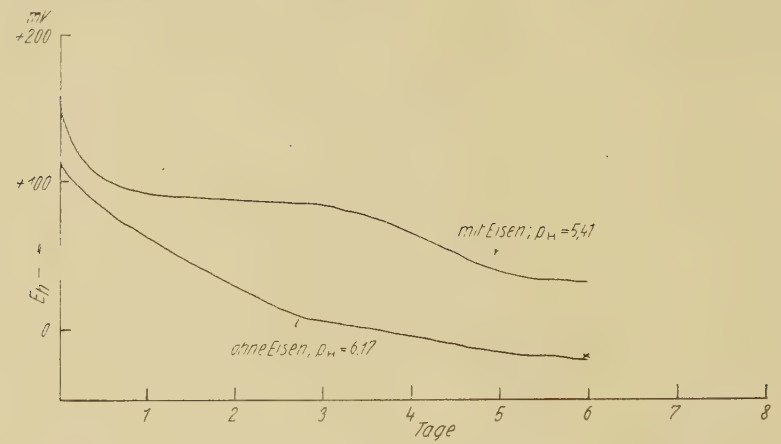
NH_4-Nährlösung IV mit 2,5 mval SO_4.
Abb. 6.



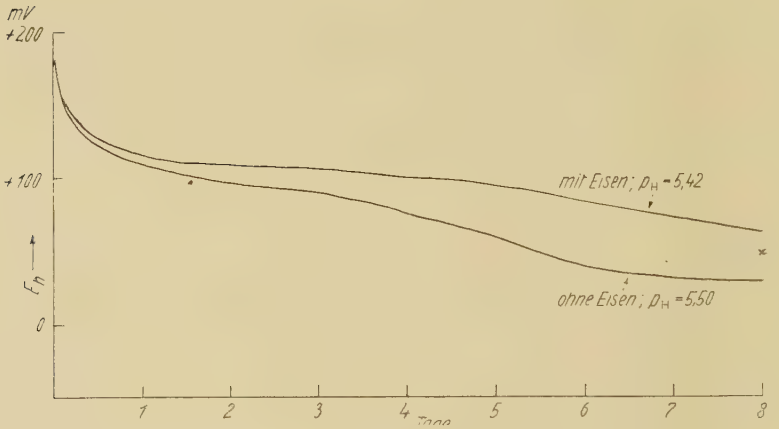
NH_4-Nährlösung I mit 2,5 mval SO_4.
Abb. 7.



NH_4-Nährlösung IV mit 0,25 mval SO_4.
Abb. 8.



NH_4-Nährlösung III mit 0,25 mval SO_4 mit 7 mg Isovitamin C.
Abb. 9.



NO_3-Nährlösung III mit 0,25 mval SO_4 mit 7 mg Isovitamin C.
Abb. 10.

auf einer bestimmten Höhe stehen bleibt. Während im Kartoffelbrei das Sauerstoffmaximum, bei dem der Fermentmechanismus noch arbeitet, über der gewöhnlich in den Brei hineingelangenden Sauerstoffmenge liegt und daher eine Messung ohne vollständigen Sauerstoffabschluß ermöglicht, liegt dieses Maximum bei Mais so niedrig, daß der Sauerstoff so weit als möglich mit Stickstoff ausgetrieben werden muß. Da sich im Maispreßsaft kein Melanin bildet, muß der Fermentmechanismus, der den Sauerstoff festlegt, überdies ein anderer sein. Diese Fermentmechanismen, die die Redoxpotentialmessung außerhalb der Pflanze überhaupt erst ermöglichen, spielen vielleicht im Gewebe selbst eine ähnliche Rolle, indem sie den bei Gewebeverletzungen eindringenden Sauerstoff unschädlich machen und den normalen Atmungsablauf garantieren.

Es gelang nicht, selbst innerhalb von neun Tagen ein absolut konstantes Potential zu erhalten. Die Ursache kann in einer Verzögerung der oben besprochenen Sauerstoffinaktivierung liegen oder aber in der Natur des Redoxpotentials im Mais begründet sein. Wartenberg erhielt ein konstantes Potential nur in Kartoffeln der Winterruhe. Es ist möglich, daß nur Objekte mit geringer oder ruhender Vitalität ein solches zu liefern imstande sind, während im Preßsaft stoffwechselaktiver Objekte das Redoxpotential sich langsam und stetig ändert. Es genügte für unsere Zwecke, Unterschiede im Kurvenverlauf grüner und chlorotischer Pflanzen angeben zu können, ohne einen wohldefinierten Redoxpotentialwert festzustellen.

Um die Erscheinung als Folge des Eisenmangels zu sichern, wurden zur Aufzucht des Materials verschiedene Nährlösungen, z. B. mit Nitrat- oder mit Ammonstickstoff verwandt; jedoch waren die Nährlösungen eines in einer Abbildung dargestellten Materials unter sich gleich und nur im Eisengehalt verschieden.

Die Unterschiede im Kurvenverlauf der Preßsäfte grüner und chlorotischer Maispflanzen sind nun derart, daß von gleichgezogenen Pflanzen jeweils der eisenfreie Partner das negativere Potential aufweist. Die Anzucht in verschiedenen Nährlösungen zeigte, daß die Ernährung das Potential erheblich beeinflußt und auch die Potentialdifferenz zwischen grünen und chlorotischen Preßsäften verändern kann. Jedoch habe ich keinen Fall gefunden, wo der chlorotischem Material entstammende Preßsaft nicht den negativeren Wert gehabt hätte.

Die Maispotentiale bewegen sich nach acht Tagen allgemein zwischen $E_h + 125$ und $E_h - 5$. Die Differenz zwischen grünen und chlorotischen Pflanzen beträgt 20—70 mV. Über Differenzen im Potential nitrat- und ammonernährter Pflanzen kann nach den vorliegenden Ergebnissen noch nichts ausgesagt werden.

Pfankuch und Lindau (19) hatten gezeigt, daß durch Zusatz von Ascorbinsäure zu Kartoffelpreßsaft + Hydrochinon die Sauerstoffaufnahme des Preßsaftes um ein Vielfaches gesteigert wurde. Wir machten uns diese Beobachtung zunutze, um eine schnellere Inaktivierung des Sauerstoffs im Maispreßsaft herbeizuführen. Es wurden zum Preßsaft je Element 7 mg glucosesaccharosonsaures Natrium (Isovitamin C), welches Pfankuch und Lindau in weiteren Versuchen als gleichwirkendes Stereoisomeres der Ascorbinsäure verwandten, zugefügt. Kausche (16) gebrauchte das Isovitamin C in ähnlicher Weise, aber im Sinne eines Potentialvermittlers. Es gelang in der Tat, die Festlegung des Sauerstoffs zu beschleunigen (Abb. 9 und 10). Auf das Redoxpotential des Preßsaftes hatte der Zusatz von Isovitamin C keinen Einfluß, abgesehen von seiner potentialerniedrigenden Eigenschaft als alkalisch reagierendes Salz, was besonders in Abb. 9 zum Ausdruck kommt.

Ein konstantes Potential konnte indessen auch auf diese Weise nicht erreicht werden.

2. Die Ergebnisse der p_H-Messungen im Preßsaft grüner und eisenfreier Maispflanzen.

Die p_H-Werte der Preßsäfte wurden nach Beendigung der Redoxpotentialmessungen mit der Chinhydronelektrode unter Verwendung von viel Chinhydron bestimmt. Die Preßsäfte chlorotischer Pflanzen sind mit einer Ausnahme (Abb. 2) alkalischer als die grüner Pflanzen. Über Unterschiede bei Nitrat- und Ammonkultur läßt sich nach dem vorliegenden Material nichts aussagen.

Bei den Redoxsystemen, deren Prototyp das System Chinon-Hydrochinon verkörpert, ist das Verhältnis der Ox- zu Redphasen und damit das Redoxpotential von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Die meisten physiologischen Redoxsysteme sind wie Chinon-Hydrochinon „wasserstoffisomer", nicht wie etwa ein System $Fe^{+++} - Fe^{++}$ „elektronenisomer" und reagieren auf p_H-Änderungen nach der Formel $E = E_h + 0{,}058 \log (H^+) = E_h - 0{,}058\ p_H$ (bei 18^0). Es läßt sich daher der Redoxpotentialwert für andere p_H-Bereiche errechnen. Unter der Annahme, daß die Differenz zwischen chlorotischen und grünen Pflanzen nur durch die p_H-Änderungen verursacht worden wäre, hätte die Kurve der chlorotischen Pflanzen am Schluß den in den Abbildungen durch ein Kreuz gekennzeichneten Wert annehmen müssen. Man sieht indessen, daß die Kurve einen von der Änderung des p_H-Wertes unabhängigen Verlauf genommen hat.

Besprechung der Ergebnisse.

1. Die Veränderungen in den Schwefel- und Stickstofffraktionen bei Eisenmangel.

Für die Eisenmangelerscheinungen, wie sie sich besonders bei Mais und Rizinus in der Zunahme des Gesamtschwefels und -stickstoffs und in Verschiebungen innerhalb der Fraktionen äußern, ist hauptsächlich die für Eisenmangel unspezifische Hemmung der Substanzbildung verantwortlich zu machen.

Es ist bekannt, daß die Mineralsalze weitgehend zur Aufrechterhaltung eines gewissen Hydratationsgrades der Zellkolloide dienen, der diese in Verbindung mit den Fermenten zu optimaler Lebenstätigkeit befähigt. Der Mangel eines Ions bewirkt eine Störung, die sich in verminderter Stoffproduktion äußert. Bei der Beurteilung chemischer Analysen von Mangelkulturen erlangt dieser Umstand dadurch besondere Bedeutung, daß die Salzaufnahme der Stoffproduktion nicht parallel geht. Der junge Keimling nimmt nach Rippel (20) die Nährstoffe viel rascher auf als Substanz produziert wird, so daß in Prozenten des Trockengewichtes der Mineralstoffgehalt im Keimling zunächst ansteigt, um später wieder langsam abzufallen. Dies trifft vor allem für Stickstoff, Kalium und Phosphor zu, während die Aufnahme von Kalzium, Schwefel und Magnesium der Trockensubstanzbildung weniger schnell vorauseilt. In Mangelpflanzen ist diese Erscheinung natürlich noch ausgeprägter, da hier die Stoffproduktion

auch im späteren Alter nicht mehr aufholt. So ist es zu verstehen, daß in Mangelpflanzen gegenüber Normalpflanzen ein Konzentrationsanstieg für fast jedes dargebotene Ion nachzuweisen ist. Gerade für chlorotische Pflanzen hat Olsen (21) den Konzentrationsanstieg der anorganischen Stoffe auf diese Weise erläutert.

Zwei Gründe sind der Anlaß, die hier beobachteten Veränderungen in den einzelnen Fraktionen ebenfalls auf Hemmung der Substanzbildung zurückzuführen. Erstens kann die Steigerung im Sulfat- und Nitratgehalt nicht als Reduktionshemmung angesehen werden, da der reduzierte Schwefel und Stickstoff in chlorotischen Pflanzen niemals eine Verminderung erfährt, die auf Hemmung der zur Reduktion nötigen Eisenkatalyse schließen ließe. Zweitens sind die Konzentrationsänderungen in den Schwefel- und Stickstofffraktionen um so größer, je mehr der Eisenentzug eine Wachstumshemmung verursacht hat. In den im Wachstum nur gering verschiedenen grünen und chlorotischen Lupinen sind die Konzentrationsänderungen am geringsten.

Wenn überhaupt ein Vergleich zwischen den drei Kulturen erlaubt ist, so ist dies wohl nur in der Hinsicht möglich, daß die Wachstumshemmung es ist, die die Veränderungen in den Schwefel- und Stickstofffraktionen hervorgerufen hat.

Die direkte chemische Ursache der Sulfat- und Nitratanhäufung wird darin gesehen, daß die Sulfat- und Nitrataufnahme durch die Wurzel in chlorotischen Pflanzen ungehemmt weitergeht, obgleich eine Reduktion von Sulfat und Nitrat unterbunden ist. Als limitierende Faktoren sind vielleicht die Kohlenhydrate anzusehen.

Es besteht jedoch noch eine andere Möglichkeit, wie sie von Richards und Templeman (22) zur Erklärung der Nitratanhäufung in Kalium- und Phosphormangelpflanzen herangezogen wird. Hiernach sind es die Aminosäuren als Endprodukte der Reduktionsreaktion, deren Anhäufung die weitere Reduktion auf dem Wege einer „Rückstauung" (Klein, Eigner und Müller (23) unterbindet. In chlorotischen Pflanzen ist, wie Gaertner (3) nachwies, ein Anstieg des löslichen Stickstoffs und damit wohl auch der Aminosäuren gegeben. Andererseits ist an einem Kohlenhydratmangel nicht zu zweifeln. Die Entscheidung, ob in Eisenmangelpflanzen Kohlenhydrate die Reduktion limitieren oder angehäufte Aminosäuren als Endprodukte, ist nach dem vorliegenden Material nicht zu treffen.

Es ist noch die Tatsache zu klären, daß der Gesamtstickstoff bei Chlorose in Ammonpflanzen stärker zunimmt als in Nitratpflanzen. Gaertner konnte diese Zunahme als auf den löslichen Stickstoff beschränkt nachweisen. Hierin wurde von ihm die letzte Möglichkeit des Nachweises einer Hemmung der Nitratreduktion durch Eisenmangel gesehen. Aber auch diese Möglichkeit konnte hier ausgeschlossen werden; denn der reduzierte Stickstoff erfährt ja in chlorotischen Nitratpflanzen eine Zunahme. Die Mehraufnahme an Ammon-Stickstoff gegenüber Nitrat beruht lediglich

auf der größeren Aufnahmegeschwindigkeit des Ammoniums Nach Rippel (20) ist der Grad des Vorauseilens der Ionenaufnahme vor der Stoffproduktion durch die Aufnahmegeschwindigkeit der Ionen bestimmt. Diese steigt vom Sulfat über Nitrat zu Ammon. Die Aufnahme des Ammoniumions eilt sonach der Stoffproduktion stärker voraus als die des Nitrations, und es zeigt sich dementsprechend, daß die Differenz im Gesamtstickstoff grüner und chlorotischer Ammonpflanzen größer ist als bei grünen und chlorotischen Nitratpflanzen.

Die Betrachtungen über die Ursachen der Sistierung der Nitratreduktion in Eisenmangelpflanzen sind sinngemäß auch für die Sulfatreduktion anwendbar: Der proteolytische Zustand der chlorotischen Pflanzen führt zu einer Anhäufung löslicher SH-Körper, die als Reduktionsendprodukte die Sulfatreduktion zum Stillstand bringen. Allerdings besteht auch hier die Möglichkeit einer direkten Limitierung durch die Kohlenhydrate.

Zusammenfassend läßt sich unsere eingangs gestellte Frage dahingehend beantworten, daß eine Hemmung der Nitrat- und Sulfatreduktion durch Mangel an Fermenteisen nicht nachzuweisen ist. Die Anhäufung von Sulfat und Nitrat sowie das Anhalten der Reduktion beruht entweder auf Anhäufung der Reaktionsendprodukte oder direkt auf Kohlenhydratmangel.

2. Die Veränderungen der Stickstofffraktionen bei Schwefelmangel.

Die Hemmung der Trockensubstanzbildung und damit des Wachstums, die bei Eisenmangel als bestimmend für die Veränderungen in den Mineralfraktionen angesehen werden muß, ist natürlich auch bei Mangelpflanzen anderer Art gegeben.

Ein Vergleich zwischen normalem und Schwefelmangelmais ergibt eine Erhöhung im Nitrat- und Gesamtstickstoff bei Schwefelmangel. Ohne Zweifel hat diese Mangelerscheinung dieselbe Ursache wie bei Eisenmangel. Nightingale (13) und Eaton (14) sehen nach dem Vorgang Eckersons (24) in der Nitratanhäufung die Folge einer Hemmung der Nitratreduktion, hervorgerufen durch einen niedrigen Gehalt an nitratreduzierendem Ferment (Reducase). Der Reducasegehalt wird von Eckerson (25) durch die Geschwindigkeit der Reduktion von Nitrat zu Nitrit in alkalisch gemachtem Preßsaft gemessen. Diese verläuft in Schwefelmangelpflanzen und auch bei Kalium- und Phosphormangel langsamer (Eckerson 26 und 24). Dies kann wohl nicht als Beweis einer Reduktionshemmung in der intakten Pflanze betrachtet werden; denn eine Reduktionshemmung kann in den hier untersuchten Fällen nicht stattgefunden haben, da der Gehalt der Schwefelmangelpflanzen an reduziertem Stickstoff den der normalen Pflanzen übersteigt.

3. Der Antagonismus Chlor-Sulfat und Nitrat-Sulfat.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Nitrat- und Ammonernährung auf die Sulfataufnahme konnten wir feststellen, daß

Chlor- und Nitrationen die Sulfataufnahme hemmen. Die Ursache wird nach Lundegardh (27) in einer Diffusionsbehinderung gesehen. Die schneller wandernden Ionen mit kleinerem Bruttovolumen sind im Vorteil. Die Wanderungsgeschwindigkeiten von $Cl:NO_3:SO_4$ verhalten sich wie 65,5 zu 61,8 zu 34,3 (Landolt-Börnstein (28).

Die beobachtete „Umkehr" der Sulfataufnahmeverhältnisse findet hierdurch ebenfalls eine Erklärung. Denn die Diffusionsbehinderung hängt nicht nur vom Bruttovolumen, sondern auch von der Menge der sich behindernden Ionen ab. Durch die Erhöhung der Sulfatkonzentration von 2,5 auf 4,5 mval wurde in den Ammonnährlösungen die größere Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions kompensiert. Dies äußerte sich in den Ammonnährlösungen in einem raschen Anstieg der Sulfataufnahme, während in den Nitratnährlösungen eine Aufnahmehemmung wegen des geringeren Chlorgehaltes schon bei der Gabe von 2,5 mval Sulfat nicht vorgelegen hatte, und daher die Sulfataufnahme nach der Erhöhung auch nur gering anstieg.

4. Die Bedeutung der Veränderung des Redoxpotentials bei Eisenmangel.

Für die Bedeutung des Redoxpotentials sind die Betrachtungen von Wurmser (29), Michaelis (30) und Oppenheimer (31) von Wichtigkeit, die durch die neueren Forschungen nur vervollständigt werden (s. Bersin [32]); Wurmser nimmt an, daß das im Gewebe anaerob gemessene Redoxpotential in Wirklichkeit besteht und in erster Linie durch reduzierende Zucker bestimmt wird. Die reduzierenden Zucker bilden durch tautomere Umlagerungen aktive Formen, die sich zu Redoxsystemen vereinen. Alle übrigen Redoxasen der Zelle — mit einigen Ausnahmen — müssen sich infolge ihrer geringeren Konzentration auf das Potential des beherrschenden Zuckersystems einstellen.

Die Zucker haben ein stark negatives Potential. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung hängt nun von der Größe der Differenz zwischen dem Redoxpotential des H_2-Donators und des H_2-Acceptors, in diesem Falle Sauerstoff, ab. Zur Verringerung dieser Differenz ist eine Skala von Redoxsystemen, die nach den heutigen Kenntnissen mit den bei der Atmung tätigen Fermenten (Redoxasen) identisch sind, in der Zelle vorhanden, deren Potentiale zwischen dem der Glukose und dem des Sauerstoffs liegen und welche die große Potentialdifferenz in zahlreiche kleinere, für den Wasserstoff leichter überschreitbare auflösen. Je negativer das Potential ist, um so stärker reduziert sind die Systeme und um so mehr ist die Wasserstoffübertragung, d. h. die Atmung beschleunigt.

Es darf indessen nicht verschwiegen werden, daß in der Zelle gewisse Redoxsysteme in einem anderen Verhältnis ihrer Ox- und Redphasen vorkommen, als nach dem mit Farbindikatoren gemessenen Redoxpotential erwartet werden muß. Dies gilt für

Ascorbinsäure und Glutathion (Borsook [33]); auf eine noch rätselhafte Weise sind diese Systeme gegen das beherrschende Redoxpotential des Atmungsprozesses geschützt.

Es ist also theoretisch möglich, aus dem Redoxpotential Schlüsse auf die Geschwindigkeit der Atmung zu ziehen, jedoch unter der Voraussetzung, daß keine anderen Faktoren die Atmung limitieren. Zunächt erscheint es gewagt anzunehmen, daß nicht nur aus dem in der intakten Pflanze mittels Redoxindikatoren zu messenden Redoxpotential über die Atmungsgröße Aussagen gemacht werden könnten, sondern auch aus den Redoxpotentialmessungen im Preßsaft der Pflanzen. Die Tatsachen sprechen aber eindeutig hierfür. Bei allen bisher in Preßsäften bestimmten Redoxpotentialen ist, soweit manometrische Atmungsmessungen derselben Objekte vorliegen, der geforderte Zusammenhang zwischen Redoxpotential des Preßsaftes und der Atmungsgröße nachzuweisen.

Wir führen als Beispiele an:

a) In keimenden Reserveorganen wird allgemein Atmungssteigerung festgestellt (für Kartoffelknolle s. Whitehead [34]). Krassinsky (35) konnte an auskeimenden Kartoffelknollen, Zwiebeln und Rüben ein negativeres Redoxpotential als bei Ruhe nachweisen.

b) Abbaukranke Kartoffelknollen weisen nach Whitehead eine gesteigerte Atmungsintensität auf und besitzen nach Wartenberg ein negativeres Redoxpotential.

c) Turtschin (36) maß in Kaliummangelpflanzen ein negativeres Redoxpotential als in normalen, sowie erhöhte Reduktionskraft gegenüber Ferrionen. Kaliummangelpflanzen besitzen nach den Untersuchungen von Gregory und Baptiste (37) u. a. eine erhöhte Atmung.

d) In Phosphormangelpflanzen fand Turtschin ein positiveres Redoxpotential und geringere Reduktionskraft gegenüber Ferriionen. Eben diese Phosphormangelpflanzen haben nach Gregory und Baptiste eine gegenüber der Norm geringere Atmung!

In Analogie zu diesen Versuchen erscheint es nun denkbar, daß das in Eisenmangelpflanzen gemessene Sinken des Redoxpotentials gleichfalls eine erhöhte Atmung anzeigt.

5. Die Möglichkeit der Beeinflussung des Fermenteisens durch Eisenmangelkultur in der höheren Pflanze.

Aus den Befunden, daß weder die Nitratreduktion noch vermutlich die Atmung in Eisenmangelpflanzen gehemmt ist, darf selbstverständlich nicht geschlossen werden, daß die beiden Prozesse in der höheren Pflanze ohne Eisenkatalyse vor sich gingen. Für die Atmung der höheren Pflanzen hat Kempner (38) eine Hemmung durch Kohlenoxyd nachgewiesen. Für die Nitratreduktion hat nicht nur Warburg (2) bei Chlorella eine Eisenkatalyse festgestellt. Michlin (39) und Michlin und Severin (40) haben bei dem aus Kartoffeln isolierten nitratreduzierenden Ferment, einer Aldehyddehydrogenase, ebenfalls eine Blausäureempfindlichkeit gefunden, die auf Anwesenheit katalytisch wirkenden Eisens schließen läßt.

Gaertner wies nun nach, daß in eisenfrei gezogenem Mais eine Verminderung des Gesamteisengehaltes nur um 20—50%

erreicht werden kann. Dieser Grad des Eisenmangels genügte naturgemäß nicht zur Beeinträchtigung des sehr geringen Gehalts an Fermenteisen. Dagegen war die Substanzbildung bei diesem Mangelgrad bereits erheblich gehemmt. Andererseits hemmt Eisenmangel das Wachstum über die Chlorophyllbildung bzw. Chloroplastenentwicklung schon bei geringem Eisenentzug derart, daß eine gewisse relativ hochliegende Grenze im Eisengehalt grüner Pflanzen nicht unterschritten werden kann.

Zusammenfassung.

1. In eisenfrei gezogenem Mais wurde gegenüber normalem je nach Art der Nährlösung eine Zunahme des Sulfatgehaltes um das 1,3 bis 5fache und des Nitratgehaltes um das 1,3 bis 2,6fache festgestellt. Auf eine Hemmung der Nitrat- und Sulfatreduktion darf hieraus nicht geschlossen werden, da der Gehalt an reduziertem Schwefel und Stickstoff nicht entsprechend gefallen, sondern in den meisten Fällen gestiegen war.

Bei Ricinus communis betrug der Überschuß im Sulfatgehalt eisenfreier Pflanzen 50%, im Nitratgehalt 80%. Bei Lupinus albus beträgt dieser Unterschied im Sulfatgehalt nur 12%, im Nitratgehalt rund 60%.

In ähnlicher Weise war auch der Gehalt an Gesamtstickstoff in eisenchlorotischen Pflanzen jeweils erhöht, bei Ammonkultur im allgemeinen stärker als bei Nitratkultur.

2. Für die Konzentrationserhöhung der Fraktionen wird die Hemmung der Substanzbildung bei Eisenmangel verantwortlich gemacht, da diese nicht von einer entsprechend starken Hemmung der Mineralsalzaufnahme begleitet ist. Die Abstufung der Unterschiede von Mais bis Lupine ist dadurch gegeben, daß die Wachstumshemmung bei den einzelnen Arten verschieden starke Grade aufweist; diese ist bei der Lupine am geringsten (15%) und steigt über Rizinus (70%) zum Mais (200%).

3. Die Anreicherung von Sulfat und Nitrat in Eisenmangelpflanzen hat offenbar ihre unmittelbare Ursache entweder in einer Sistierung der Reduktion durch Anhäufung der Reaktionsendprodukte (Aminosäuren) oder im Mangel an Kohlenhydraten, wobei die Sulfat- und Nitrataufnahme ungehemmt weiter verläuft.

4. Die Aufnahme von Sulfat wird durch Chlor- und Nitrationen auf dem Wege einer Diffusionsbehinderung stark gehemmt.

5. Durch achttägige Verdunkelung in 50 Tage alten Lupinen herbeigeführte Proteolyse führt zur Bildung von Sulfat aus reduziertem Schwefel, da dieser stark abnimmt.

6. Die chlorotische Maispflanze hat ein negativeres Redoxpotential als die normal grüne.

7. Der Gehalt an Fermenteisen kann in der höheren Pflanze durch Eisenmangel nicht verändert werden, da die Substanzbildung als limitierender Faktor auftritt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kurt Noack, sage ich meinen verbindlichsten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die stete Förderung, die diese durch ihn erfuhr, ebenso für die Überlassung von

Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Auch danke ich Herrn Dr. H. Wartenberg, der mir in liebenswürdiger Weise seine Erfahrungen über die Redoxpotentialmessung zur Verfügung stellte und die Meßapparate überließ. Endlich sei Herrn Dr. A. Pirson für manchen wertvollen Ratschlag gedankt.

Schrifttum.

1. Heiserich, E.: Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel an Mais und Tabak. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde, Berlin, **37**, 1935, 1—20.
2. Warburg, O.: Katalytische Wirkungen d. lebendigen Substanz. Berlin, 1928.
3. Gaertner, H.: Untersuchungen über den Stickstoffstoffwechsel bei Ammon- und Nitraternährung in seiner Beziehung zum Eisen. Bodenkunde u. Pflanzenernähr., Berlin, **5**, 1937, 1—27.
4. Salkowski, E.: Über die quantitative Bestimmung der Schwefelsäuren und Ätherschwefelsäuren im Harn. Z. physiol. Chemie, Berlin u. Leipzig, **10**, 1886, 346—360.
5. Folin, O.: On sulphate and sulphur determinations. J. Biol. Chem., Baltimore, **1**, 1905, 131—161.
6. Frear, D. E.: The adaption of the Benedict-Denis method of the determination of sulphur in plants. Ebenda, **86**, 1930, 285—289.
7. Denis, W.: The determination of sulphur in urine. Ebenda, **8**, 1911, 401—403.
8. Blom, J. u. C. Treschow: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen von Nitraten in Böden und Pflanzen. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde, Berlin, A **13**, 1934, 159—190.
9. Treschow, C. u. E. K. Gabrielsen: Bestimmung von Nitrat in Pflanzen und Böden. Ebenda, A **32**, 1933, 357—369.
10. Alten, F., B. Wandrowsky u. E. Hille: Die Bestimmung des Nitratstickstoffs in Pflanzensubstanz als Nitroxylenol. Bodenkunde u. Pflanzenernähr., Berlin, **1**, 1936, 340—348.
11. Keyßner, E. u. K. Tauböck: Die Stickstoffbilanz. Hb. d. Pflanzenanal. III. Wien, 1933.
12. Wartenberg, H., A. Hey u. O. Urhan: Die elektrometrische Pflanzgutwertbestimmung der Kartoffelknolle. I. Mitt. Arb. Biol. Reichsanst., Berlin, **21**, 1935, 331—362.
13. Nightingale, G. T., L. G. Schermerhorn and W. R. Robbins: Effects of sulphur deficiency on metabolism in tomato. Plant Physiology, Lancaster, **7**, 1932, 565—596.
14. Eaton, S. V.: Influence of sulphur deficiency on the metabolism of the soy bean. Bot. Gaz., Chicago, **97**, 1936, 68—100.
15. Sideris, C. P., B. H. Krauß and H. J. Young: Assimilation of ammonium and nitrate-nitrogen from solution cultures by roots of Pandanus Veitchii. Plant Physiology, Lancaster, **12**, 1937, 899—928.
16. Kausche, G. A.: Zur Frage der Beziehungen zwischen Virusinfekt und Stoffwechselphysiologie bei pflanzlichen Virosen. Biochem. Zeitschr., Berlin, **294**, 1937,365 - 371.
17. Wartenberg, H.: Die Platin-Gold-Differenz bei der Potentialbildung indifferenter Elektroden im Gewebebrei der Kartoffelknolle. Planta, Berlin, **24**, 1935, 711—724.
18. — u. A. Hey: Das Redoxpotential des Gewebebreis der Kartoffelknolle. III. Mitt. Ebenda, **25**, 1936, 258.
19. Pfankuch, E. u. G. Lindau: Zur Biochemie des Kartoffelabbaus. II. Biochem. Z. Berlin, **277**, 1937, 129—138.
20. Rippel, A.: Über den Zusammenhang zwischen dem Aufnahmeverlauf der Bodennährstoffe bei der höheren Pflanze und der Beweglichkeit dieser Stoffe in der Pflanze. Ebenda, **187**, 1927, 272—282.
21. Olsen, C.: Iron absorption and chlorosis in green plants. Comptes rend. des trav. du laborat. Carlsberg. Sér. Chem., Kopenhagen, **21**, 15—35.

22. Richards, F. J. and W. G. Templeman: Nitrogen metabolism in relation to nutrient deficiency and age in leaves of barley. Ann. of Bot., London, **50**, 1936, 367—402.
23. Klein, G., A. Eichner u. H. Müller: Nitratassimilation bei Schimmelpilzen. Z. physiol. Chemie, Berlin u. Leipzig, **159**, 1926, 201—234.
24. Eckerson, S. H.: Conditions affecting nitrate reduction in plants. Contrib. Boyce Thompson Inst., Yonders N. Y., **4**, 1932, 119—130.
25. Eckerson. S. H.: Protein synthesis by plants. I. Nitrate reduction. Bot. Gaz.. Chicago, **77**, 1924, 377—390.
26. Eckerson, S. H.: Influence of phosphorus deficiency on metabolism of the tomatoe. Contrib. Boyce Thompson Inst., Yonders N. Y., **3**, 1931, 197—217.
27. Lundegårdh, H.: Theorie der Ionenaufnahme in lebenden Zellen. Naturwiss., Berlin, **23**, 1935, 314—318.
28. Landolt, H. u. Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin, 5. Aufl., 1923 und Ergbde.
29. Wurmser, R.: Signification des potentiels d'oxydo-réduction pour les réactions enzymatiques. Erg. d. Enzymforschung, Leipzig, **1**, 1932, 21—36.
30. Michaelis, L.: Oxydations-Reduktions-Potentiale, Berlin, 2. Aufl., 1933.
31. Oppenheimer, C.: Chemische Grundlagen der Lebensvorgänge. Leipzig 1933.
32. Bersin, Th.: Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. Leipzig, 1938.
33. Borsook, H.: Reversible and reversed enzymatic reactions. Ergebn. d. Enzymforschung, Leipzig, **4**, 1935, 1—38.
34. Whitehead, T.: On the respiration of healthy and leafroll infected potatoes. Ann. of Appl. Biol., Cambridge, **21**, 48.
35. Krassinsky, N.: Über Oxydations-Reduktions-Potentiale der Zellen der höheren Pflanzen. Protoplasma, Leipzig, **25**, 1936, 41—48.
36. Turtschin, Th. W.: Einfluß des Kaliums auf den Stickstoff- und Kohlehydratstoffwechsel in Pflanzen. Ebenda, A **35**, 1934, 343—357.
37. Gregory, F. G. and E. C. D. Baptiste: Carbohydrate metabolism in relation to nutrient deficiency and to age in leaves of barley. Ann. of Bot. London, **50**, 1936, 579—619.
38. Kempner, W.: Chemical nature of the oxygen-transferring ferment of respiration in plants. Plant Physiology, **11**, 1936, 605—613.
39. Michlin, D.: Über die pflanzliche Oxydoreducase. Biochem. Z., Berlin, **202**, 1928, 329—336.
40. — u. B. Severin: Über die Nichtidentität der pflanzlichen Aldehydrase und Mutase. Ebenda, **237**, 1931, 339—342.

Lebenslauf.

Ich wurde am 6. März 1912 zu Iserlohn als Sohn des Fabrikanten Paul Roß und seiner Ehefrau Paula geb. Aßmann geboren. Nach Ablegung der Reifeprüfung Ostern 1931 bezog ich die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, zum Studium der Naturwissenschaften, insbesondere Biologie, Chemie und Physik. Im Sommersemester 1933 studierte ich an der Leopold-Franzens-Universität zu Innsbruck, 1933—1936 an der Friedrich-Wilhelm-Universität, Berlin.